

⑫ 公開特許公報 (A) 昭61-16903

⑬ Int.Cl. 1

C 08 F 8/14
220/06

識別記号

厅内整理番号

7167-4J
8318-4J

⑭ 公開 昭和61年(1986)1月24日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑮ 発明の名称 吸水剤

⑯ 特願 昭59-135330

⑯ 出願 昭59(1984)7月2日

⑰ 発明者	下村 忠生	豊中市新千里西町2丁目9番11号
⑰ 発明者	入江 好夫	西宮市高座町12番 10-704号
⑰ 発明者	増田 駿彦	吹田市山田西1丁目23番地 A11-408
⑰ 発明者	木村 和正	大阪市城東区関目2丁目8番地 4号棟214号
⑰ 発明者	初田 卓巳	吹田市中の島町4丁目10番 日本触媒化学工業株式会社川面寮内
⑯ 出願人	日本触媒化学工業株式会社	大阪市東区高麗橋5丁目1番地
⑯ 代理人	山口 剛男	

明細書

1. 発明の名称

吸水剤

2. 特許請求の範囲

1. カルボキシル基を有する吸水性樹脂粉末に、多価アルコール(A)と、水および親水性有機溶媒からなる群より選ばれる1種または2種以上の化合物(B)とを、吸水性樹脂粉末100重量部に対して多価アルコール(A)0.001~1.0重量部および化合物(B)0.01~8重量部の割合で混合し、90℃以上の温度で加熱して、吸水性樹脂粉末と多価アルコールとを反応させて、吸水性樹脂粉末の表面近傍の分子鎖を網羅させることにより得られる吸水剤。

2. カルボキシル基を有する吸水性樹脂が、アクリル酸1~50モル%とアクリル酸アルカリ金属塩80~99モル%とからなるアクリル酸塩共重合体100重量部および聚丙烯酸100重量部を、20重量%以上の半量体濃度で水溶液共重合して形成されるグル状

含水共重合体を加熱乾燥して得られたアクリル酸アルカリ金属塩系共重合体である特許請求の範囲第一項記載の吸水剤。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は吸水剤に関するものである。更に詳しくは、水性物質と接触した時に高度に水性物質を吸収し、しかも加圧下においても保水性の大きい吸水剤に関するものである。

(従来の技術)

従来、生理的、医的むつ症はその他の体液を吸収する衛生材料に、一例成材料として吸水性樹脂を用いる試みがなされている。このような吸水性樹脂としては、例えば、デンブン-アクリロニトリルグラフト共重合体の加水分解物(特公昭49-43395号)、デンブン-アクリル酸グラフト共重合体の中和物(特開昭61-125468号)、酢酸ビニル-アクリル酸エステル共重合体のケン化物(特開昭62-14689号)、アクリロニトリル共重合体もしくはア

リルアミド共重合体の加水分 (特公昭59-18089号)、または、これらの架橋体、逆相樹脂共合によつて得られた自己架橋型ポリアクリル酸ナトリウム (特開昭59-46389号)、ポリアクリル酸部分中和物架橋体 (特開昭55-84804号) 等が知られている。

(発明が解決しようとする問題点)

ところが、これら従来の吸水性樹脂はいずれも網状パルプや紙に比較して、吸水速度が遅いという致命的な欠陥を有している。そのため、例えば紙おむつに従来の吸水性樹脂を詰み込んだ場合、尿が排泄された後しばらくは紙おむつの吸水性が少ないために尿がふれて不快感があり、サッパと透いた状態になるのに時間を要しているのが現状である。そこで、吸水速度を速くするために種々の試みがなされている。

例えば、表面積を大きくするために、粒径を小さくしたり、網状状にしたり成いはリン片状にしたりする試みがなされている。ところが、一般に吸水性樹脂の粒径を小さくすると、尿に

- 3 -

て得られた吸水剤が従来の吸水性樹脂の有する問題点を解決することを見いだして、本発明を完成するに至つた。

即ち、本発明の吸水剤は、カルボキシル基を有する吸水性樹脂粉末に、多価アルコール(I)と、水および親水性有機溶媒からなる群より選ばれる1種または2種以上の化合物間とを、吸水性樹脂粉末100質量部に対して多価アルコール(I)0.001~10質量部および化合物(II)0.01~8質量部の割合で混合し、80℃以上の温度で加熱して、吸水性樹脂粉末と多価アルコールとを反応させて、吸水性樹脂粉末の表面近傍の分子鎖を架橋させることにより得られるものである。

本発明において用いられる吸水性樹脂は、カルボキシル基を有していることが必要である。このような吸水性樹脂としては、ダンブン-アクリロニトリルグラフト共合体の加水分解物、ダンブン-アクリル酸グラフト共合体の部分中和物、酢酸ビニル-アクリル酸エヌテル共合体のケン化物、アクリロニトリル共合体もし

接した場合いわゆる“マコ”になり、却つて吸水速度が遅くなる。吸水性樹脂を網状に成型すると、網状状それ自体が一つの“マコ”になり、却つて吸水速度が遅くなる現象がみられる。また、吸水性樹脂をリン片状にすると、吸水速度はかなり吸減されるがなお不十分であり、しかもリン片状にするために工程面からの制約があるので、平衡吸水量が小さいという欠点がある。さらに、リン片状では必然的にかさ高くなるので、運搬、貯蔵に大きな設備が必要になり、経済的でない。

本発明は、従来知られている吸水性樹脂の有している上記の如き問題点を解決するものであり、その目的は、吸水速度が大きく、加圧下においても優れた吸水性の大ない吸水剤を提供することにある。

(あらわす用法)
(問題点を解決するための手段)

本発明者は、上記問題点を解決すべく既往研究を経ねた結果、吸水性樹脂粉末に多価アルコールおよび特定の化合物を配合・加熱処理し

- 4 -

くはアクリルアミド共重合体の加水分解物、またはこれらの架橋体、ポリアクリル酸部分中和物、ポリアクリル酸部分中和物架橋体等の1種又は2種以上を用いることができる。これらのうち、接觸架橋を有していることが望ましいが、接觸架橋を有していないものでも用いることができる。

このような吸水性樹脂の中で、本発明で好ましいものとしては、例えば次の①~④項の各項に示した吸水性樹脂を用げることができる。

① アクリル酸1~80モル%とアクリル酸アルカリ金属塩80~98モル%とからなるアクリル酸塩成形单量体100質量部および親水性单量体0~8質量部を20質量部以上の单量体濃度で水溶液共重合して形成されるグル状成形单量体を加熱乾燥して得られたアクリル酸アルカリ金属成形单量体。

② 脂環族が上記または脂肪族炭化水素溶媒中に、水溶性ラジカル混合開始剤および必要により架橋性单量体を含有するアクリル酸か

- 5 -

-22-

- 6 -

より／またはアクリル酸アルカリ金属塩の水溶液をHLB 8～12の界面活性剤の存在下に分散させ、脂潤合させて得た吸水性樹脂。

⑤ ピニルエステルとエチレン系不飽和カルボン酸またはその誘導体との共重合体のケン化物。

⑥ ダンブンおよび／またはセルロース、カルボキシル基を有するかまたは加水分解によりカルボキシル基を生成する導体、および必観により架橋性導体を、水性樹脂中で混合させ、必要によりさらに加水分解を行うことにより得られた吸水性樹脂。

⑦ α -オレフィンおよびビニル化合物からなる群より選ばれた少なくとも1種の単体と無水マレイン酸とからなる無水マレイン酸系共重合体にアルカリ性物質を反応させ、必要により得られた反応生成物に多価エポキシ化合物を反応させて得られた吸水性樹脂。

吸水性樹脂の有するカルボキシル基については、特に制限はないが、吸水性樹脂100g

当りカルボキシル基が0.01當量以上存在することが好ましい。ポリアクリル酸部分中和物を例にとれば、未中和部分の割合が1～80モル%であることが好ましい。

本発明において用いられる吸水性樹脂粉末の形状についても特に制限はなく、例えば逆相脂潤合で得られる球状、ドーム状等で得られるリン片状、樹脂塊を粉碎して得られる無定形状等のいずれでもよい。

本発明において使用される多価アルコール(A)は、水吸収を1分子当たり2個以上持つことが必要である。そのような多価アルコールの中でも特に、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセリン、ポリグリセリン、プロピレングリコール、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ポリオキシプロピレン、オキシエチレンオキシプロピレンブロック共重合体、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、トリメチロールプロパン、ベン

- 7 -

タエリスリトールおよびソルビトールからなる群から選ばれた1種又は2種以上が好ましい。

本発明において使用される多価アルコール(A)の量は、吸水性樹脂100當量部に対して0.001～1.0當量部、好ましくは0.01～0.5當量部の範囲の割合である。この範囲内の量であれば吸水速度の大きな吸水剤が得られる。しかし、1.0當量部を超える量では不經濟となるばかりか、吸水性樹脂の割合が少なくなるので吸水量が少なくなる。逆に0.001當量部未満の少ない量では熱処理に長時間を要しても吸水速度の改善が見られない。

本発明において使用される化合物(B)は、水および親水性有機溶媒からなる群より選ばれる1種または2種以上のものであり、多価アルコール(A)の吸水性樹脂粉末表面への均一分散と表面近傍への浸透を促進する作用を有する。化合物(B)を前成し得る親水性有機溶媒としては、多価アルコール(A)と均一に混合し、吸水性樹脂の性能に影響を及ぼさないものであればよい。その

- 8 -

ようなものとして例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、 α -ブロビルアルコール、 α -ブロビルアルコール、 α -ブチルアルコール、 α -ブチルアルコール等の低級アルコール類；アセトン等のケトン類；ジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル類；N,N-ジメチルホルムアミド等のアミド類；ジメチルスルホキシド等のスルホキシド類等を挙げることができる。化合物(B)の量が0.001當量部を超える量では、加熱処理に時間がかかるばかりでなく、吸水性樹脂粉末粒子の中心部にまで多価アルコール(A)と共に浸透して、多価

本発明において使用される化合物(B)の量は、吸水性樹脂粉末の粗細や粒度によつてその最適量は異なるが、吸水性樹脂粉末100當量部に対して0.01～0.5當量部、好ましくは0.1～0.5當量部の範囲の割合である。化合物(B)の量が0.001當量部を超える量では、加熱処理に時間がかかるばかりでなく、吸水性樹脂粉末粒子の中心部にまで多価アルコール(A)と共に浸透して、多価

- 9 -

-23-

- 10 -

アルコール(A)による架橋反応は、心部まで込み、吸水性樹脂の性能を低下させることになり、さらに、使用する化合物間の組合によつては、吸水性樹脂粉末に混合する際に拘りが出来やすくなり組合が不均一になる。一方、化合物(B)の量が0.01質量部未満の少ない量では、化合物(B)を添加した効果が認められない。

本発明において、吸水性樹脂粉末に多価アルコール(A)および化合物(B)を混合するには、吸水性樹脂粉末に多価アルコール(A)および化合物(B)の混合液を吸引、或いは滴下・混合するのが一般的である。混合に使用する混合機としては、均一に混合するために混合力の大きいものが好ましいが、通常の混合機、攪拌機を用いることができる。例えば、円筒型混合機、二室円錐型混合機、V型混合機、リボン型混合機、スクリュー型混合機、流動化型混合機、圓板円板型混合機、気流型混合機、双頭攪拌機、インターナルミキサー、マーティニ型攪拌機、ロールミキサー、スクリュー型押出機等である。

-11-

従来公知の吸水性樹脂に比較して日々の長所を有しているものである。すなわち、本発明の吸水剤は吸水性樹脂粉末を多価アルコール(A)および前記化合物(B)と混合・加熱して、多価アルコール(A)を効果的に反応させるという工業的に簡単な方法によつて安価に製造することができ、更には、従来公知の吸水性樹脂に比較して、ママコにならず大きな吸水速度を有しているばかりでなく、高くべきことには、加圧下においても大きな保水性を有している。

本発明の吸水剤は、紙おむつ、生産船等用の吸収剤として用いることができる他に、荷物の吸収、建材の防潮防止、食器用保水剤あるいは乾燥剤等として広い用途に用いることができる。

以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明の範囲がこれらの実施例にのみ限られるものではない。尚、例中特にことわりのない限り、 μ は質量部を、部は質量部をそれぞれ示すものとする。

-12-

吸水性樹脂粉末
アルコール(A)および化合物(B)を混合して得られた混合物を加熱するには、通常の乾燥器や加熱炉を用いることができる。例えば、筒型攪拌乾燥器、回転乾燥器、円錐乾燥器、攪拌乾燥器、流動化乾燥器、気流乾燥器、赤外線乾燥器等である。加熱処理温度は90°C以上、好ましくは150~280°Cの範囲である。90°C未満の低温では、加熱処理に長時間を要するので効率的でないばかりか、多価アルコール(A)の粗細や使用量によつては本発明の効果が発現するのに充分な温度まで架橋反応が進まないことがある。加熱処理温度を150~280°Cの範囲とすると、吸水性樹脂の着色や劣化の危惧なく、短時間のうちに本発明の効果を発現させるだけの架橋反応を行なうことができるが、280°Cを越える高温では、吸水性樹脂の粗細によつては熱劣化が起こるので注意を要する。

(発明の効果)

このようにして得られた本発明の吸水剤は、

-12-

実施例1

アクリル酸ナトリウム74.95モル%、アクリル酸2.5モル%およびトリメチロールプロパントリアクリレート0.08モル%からなるアクリル酸系単量体の43%水溶液4000部を、過硫酸アンモニウム0.6部および尿酸銅水溶液ナトリウム0.2部を用いて密閉容器中65~80°Cで静かに混合し、グル状含水化合物を得た。このグル状含水化合物を180°Cの熱風乾燥器で乾燥後、ハンマー型粉碎機で粉碎し、38メッシュ金網で細分けして、38メッシュ通過物(粉体A)を得た。

粉体A100部に、グリセリン3部、水2部およびエチルアルコール2部をパドル型混合機で混合し、得られた混合物をパドルドライヤーにより適度に加熱処理した。このパドルドライヤーの平均滞留時間は20分間であった。排出口での材料温度は180°Cであった。このようにして吸水剤(I)を得た。得られた粉体Aおよび吸水剤(I)の吸収倍率とママコ生成の有無を下

-24-

-14-

記のようにして評価した。

得られた粉体Aまたは吸水剤(1)0.8gを不織布製のティーパック式袋(40mm×150mm)に均一に入れ、0.9g食塩水に浸漬し、1分後および10分後の質量を測定した。ティーパック式袋のみの吸収質量をプランクとして、次式に従つて吸水剤の吸収倍率を算出した。

$$\text{吸収倍率} = \frac{\text{吸収後の質量(1)} - \text{プランク(1)}}{\text{吸水剤の質量(1)}}$$

また、ママコ生成の有紙を、水で潤らせて紙の上に少量の粉体Aまたは吸水剤(1)を糸とした時の糊子を観察することにより行つた。

第1段に結果を示すが、粉体Aに比べ吸水剤(1)は吸水速度が著しく改善されている。

比較例1

実施例1で得られた粉体A100部に、グリセリン2部をバドル型混合機で混合し、得られた混合物を実施例1と同様にバトルドライヤーにより加熱処理して、比較吸水剤(1)を得た。得られた比較吸水剤(1)について実施例1と同様に

-15-

比較例2

実施例1において、アクリル酸塩基单量体水溶液にグリセリン2部を加える他は実施例1と同様にして混合、乾燥、粉碎を行つた。得られた粉体の28メッシュ通過物(粉体B)をとり、ステンレス製皿にのせ、300℃熱風乾燥器中で15分間熱処理して比較吸水剤(1)を得た。得られた粉体Bおよび比較吸水剤(1)について実施例1と同様にして評価した。結果を第1段に示す。

比較例3

実施例1で得られた粉体A100部に、グリセリン2部、水10部およびエチルアルコール10部をバドル型混合機で混合し、得られた混合物を実施例1と同様にバトルドライヤーにより加熱処理して、比較吸水剤(1)を得た。得られた比較吸水剤(1)について実施例1と同様にして評価した。結果を第1段に示す。

実施例4

実施例1で得られた粉体A100部にグリセ

して評価した。

第1段に結果を示すが、比較吸水剤(1)は、粉体Aに比べ吸水速度が著しく改善されているが、吸水剤(1)に比べ吸水速度が劣つていた。

実施例2

実施例1で得られた粉体A100部に、ソルビタンモノステアレート2部および水4部をバトル型混合機で混合し、得られた混合物を実施例1と同様にバトルドライヤーにより加熱処理して、吸水剤(1)を得た。得られた吸水剤(1)について実施例1と同様にして評価した。結果を第1段に示す。

実施例3

実施例1で得られた粉体A100部に、ソルビタンモノステアレート2部およびエチルアルコール4部をバトル型混合機で混合し、得られた混合物を実施例1と同様にバトルドライヤーにより加熱処理して、吸水剤(1)を得た。得られた吸水剤(1)について実施例1と同様にして評価した。結果を第1段に示す。

-16-

リン2部、水2部およびエチルアルコール2部をバトル型混合機で混合し、得られた混合物をバトルドライヤーにより速乾的に加熱処理した。このバトルドライヤーの平均滞留時間は180分間であつた。排出口での材料温度は120℃であつた。このようにして吸水剤(1)を得た。得られた吸水剤(1)について実施例1と同様にして評価した。結果を第1段に示す。

比較例4

実施例1で得られた粉体A100部に、グリセリン2部、水2部およびエチルアルコール2部をバトル型混合機で混合し、得られた混合物をバトルドライヤーにより速乾的に加熱処理した。このバトルドライヤーの平均滞留時間は180分間であつた。排出口での材料温度は60℃であつた。このようにして比較吸水剤(1)を得た。得られた比較吸水剤(1)について実施例1と同様にして評価した。結果を第1段に示す。

実施例5

トクモロコシデンブン50部、水200部お

-18-

およびメタノール1000部を、室温、密閉吹き込み管および温度計を備え付けた反応容器に仕込み、密閉気流下80℃で1時間搅拌したのち90℃に冷却し、25部のアクリル酸、75部のアクリル酸ナトリウム、0.6部のメチレンビスアクリルアミド、且合触媒として0.1部の過硫酸アンセニウムおよび促進剤として0.1部の硫酸銅ナトリウムを添加し、60℃で4時間反応せしめたところ、白色糊状液が得られた。

この白色糊状液を沪過して得られた糊状を水-メチルアルコール混合溶液(水対メチルアルコールは質量比で2:10)で洗浄し、60℃、3時間減圧乾燥したのち粉碎し、さらに28メッシュ金網で粉砕して、28メッシュ過過物(粉体C)を得た。

粉体C100部に、タリセリン8部および水5部をターピュライザー(ホンカクミクロン製)で混合し、得られた混合物を逆叩き鋼瓶中で180℃、30分間加熱処理を行つて、吸水剤(6)を得た。取り出し時の材料温度は178℃

-19-

実施例7

反応器にル-ヘキサン300部をとり、ソルビタンセノステアレート0.7部を溶解した。次いでこの中に、アクリル酸30部を水40部に溶解したのち1.25部のカセイソーダで中和し、更に過硫酸カリウム0.05部を溶解して得たセノマー-水溶液を加えて分散させ、密閉気流下85℃に保つて8時間混合を行つた。混合終了後、減圧乾燥したのち粉碎して28メッシュ過過した粉体Eを得た。

粉体D100部に、ポリエチレンクリコール400を8部、エチルアルコール2部およびジオキサン4部の割合で加え、V型混合機により混合を行つた。得られた混合物をベルトコンベヤーにうすぐのせ、赤外線乾燥機中を通過させて加熱処理を行い、吸水剤(7)を得た。平均加熱時間は10分間で乾燥機出口での材料温度は183℃であつた。得られた粉体Dおよび吸水剤(7)について実施例1と同様に評価した。結果を第1表に示す。

-21-

-26-

であつた。得られた粉体Cおよび吸水剤(6)について実施例1と同様に評価した。結果を第1表に示す。

実施例8

酢酸ビニル60部とアクリル酸メチル40部からなる混合物に混合開始剤としてベンゾイルペーパーオキサイド0.5部を加えこれを部分ケン化ポリビニルアルコール9部と食塩10部とを含む水90部中に分散せしめ、65℃で6時間搅拌せしめたのち、沪過、乾燥して共聚合体を得た。得られた共聚合体をケン化、脱水、乾燥したものを粉碎、分級して、28メッシュ過過した粉体Dを得た。

粉体D100部に、トリメチロールプロパン2部およびアセトン8部を加え、ジャケットを熱湯で230℃に加熱したリボンプレンダーに投入し、混合と加熱処理を行い、吸水剤(6)を得た。取り出し時の材料温度は186℃であつた。得られた粉体Dおよび吸水剤(6)について実施例1と同様に評価した。結果を第1表に示す。

-20-

実施例9

実施例1において得られた粉体Aおよび吸水剤(1)並びに比較例1および比較例3で得られた比較吸水剤(1)および比較吸水剤(3)を用い、これらを各々3タグつ用版の子供用紙おむつ(不織布、綿状バルブ、吸水紙および防水フィルムからなる質量72gのもの)の中に均一に散布した。これらの紙おむつに、0.8g食塩水を100ccずつ加え、10分間空気開放、23mm×23mmのペーパータオル10枚を3ヶ所にしておむつの上にかぶせ、さらにその上に10kgのおもりをかけて1分間放置後、食塩水のペーパータオルへのもどり量を測定した。その結果を第2表に示す。

-22-

第 1 表

		吸 収 倍 率		ママコ生 成の有無 (注)
		1 分 後	10 分 後	
実施例 1	粉 体 A 吸 水 剂 (1)	3.0 5.4	5.2 8.5	×
比較例 1	比較吸水剤 (1)	4.5	6.1	◎
実施例 2	吸 水 剤 (2)	5.5	6.3	◎
実施例 3	吸 水 剤 (3)	4.8	6.0	◎
比較例 2	粉 体 B 比較吸水剤 (2)	2.5 2.5	3.8 3.8	×
比較例 3	比較吸水剤 (3)	4.1	5.0	◎
実施例 4	吸 水 剤 (4)	4.9	6.0	◎
比較例 4	比較吸水剤 (4)	3.8	5.5	△
実施例 5	粉 体 C 吸 水 剤 (5)	2.0 3.7	3.9 4.0	×
実施例 6	粉 体 D 吸 水 剤 (6)	1.9	3.7	×
実施例 7	粉 体 E 吸 水 剤 (7)	1.8 4.1	3.1 4.8	×

(注) ◎ : ママコができない。
 △ : ママコになりにくい。
 × : ママコができる。

第 2 表

	実 施 例 1	比較 例 1	比較 例 3	
	吸水剤 (1)	体 A	比較吸水剤 (1)	比較吸水剤 (3)
もどり量 (g)	2.1	25.6	8.5	7.2

第 1 表に示した結果から明らかのように、本発明の吸水剤はママコにならず、且つ大きな吸水速度を有している。さらに、第 2 表に示した結果から明らかのように、本発明の吸水剤は加圧下でも大きな保水性を有している。

特許出願人 日本触媒化学工業株式会社
 代理人 山 口 刚 男